

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. Juli 2003 (03.07.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/054241 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C22C 21/00, 19/00, B01J 19/02

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/14219

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. Dezember 2002 (13.12.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 63 171.5 21. Dezember 2001 (21.12.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **SOLVAY FLUOR UND DERIVATE GMBH** [DE/DE]; Hans-Böckler-Allee 20, 30173 Hannover (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BRAUN, Max** [DE/DE]; Varloh 8, 30900 Wedemark (DE). **BROSCH, Carsten** [DE/DE]; Freundallee 3b, 30173 Hannover (DE).

(74) Anwalt: **FISCHER, Reiner**; Solvay Pharmaceuticals GmbH, Hans-Böckler-Allee 20, 30173 Hannover (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: NOVEL USE OF ALLOYS

(54) Bezeichnung: NEUE VERWENDUNG FÜR LEGIERUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to alloys which are resistant in relation to chemically aggressive media such as media containing hydrogen fluoride or releasing hydrogen fluoride. The alloys contain aluminium and nickel or aluminium and silicon. They can, for example, be used for the production of equipment such as reactor vessels, lines, agitator devices, sample taking devices etc. which can be used in fluorinating reactions especially those involving antimony halides as a catalyst.

(57) Zusammenfassung: Es werden Legierungen beschrieben, die resistent gegenüber chemisch aggressiven Medien, wie z. B. Fluorwasserstoff enthaltenden oder Fluorwasserstoff freisetzenden Medien sind. Die Legierungen enthalten Aluminium und Nickel oder Aluminium und Silicium. Sie können beispielsweise zur Herstellung von Gerätschaften wie Reaktorgefäßen, Leitungen, Rührreinrichtungen, Probenentnahmeeinrichtungen etc. verwendet werden, die bei Fluorierungsreaktionen insbesondere unter Verwendung von Antimonhalogeniden als Katalysator brauchbar sind.

WO 03/054241 A2

Neue Verwendung für Legierungen

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf eine neuartige Verwendung für Legierungen, die Nickel und/oder Silicium sowie mindestens 3,5 Gew.-% Aluminium enthalten.

Es ist bekannt, daß chemische Medien, beispielsweise chemische Verbindungen (wie Fluorwasserstoff, Flußsäure), Reaktionsmedien (beispielsweise Ätzlösungen oder Reaktionsmischungen, die Fluorwasserstoff oder Flußsäure enthalten) sowie auch Medien, die Fluorwasserstoff freisetzen können (beispielsweise durch Hydrolyse oder als Reaktionsprodukt), sehr aggressiv sein können. Wie in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 823 412 hierzu ausgeführt wird, werden selbst solch resistente Materialien wie HastelloyTM, InconelTM und MonelTM korrodiert. In der europäischen Offenlegungsschrift wird empfohlen, für die Halogenierungsreaktionen ein Material zu verwenden, welches mindestens 10 Gew.-% Aluminium enthält. Bevorzugte weitere Materialien sind Eisen, Kupfer, Mangan, Kobalt und Chrom.

Die Resistenz von im wesentlichen reinem Aluminium bei Fluorierungsreaktionen ist bereits aus der britischen Patentschrift GB 853 297 bekannt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Legierungen anzugeben, die für den Kontakt mit chemisch aggressiven Medien geeignet sind.

Erfindungsgemäß verwendet man Legierungen, die Nickel und/oder Silicium sowie mindestens 3,5 Gew.-% Aluminium, vorzugsweise mindestens 4,5 Gew.-% Aluminium enthalten, zur Herstellung von Gerätschaften, die mit chemisch aggressiven Medien in Kontakt kommen.

Der Begriff "aggressive Medien" bezeichnet gasförmige, flüssige und feste Medien, die HastelloyTM, MonelTM oder InconelTM zu korrodieren vermögen. Bevorzugt bedeutet der Begriff "chemisch aggressive Medien" in der vorliegenden Erfindung gasförmige, flüssige oder feste Stoffe, die Fluorwasserstoff enthalten oder freizusetzen vermögen, und insbesondere solche Stoffe, die zusätzlich von HF auch noch Halogenkohlen(wasser)stoffverbindungen enthalten.

Der Begriff "Gerätschaft" bedeutet in der vorliegenden Erfindung im weitesten Sinne ein Teil aus Metall oder mehrere, miteinander verbundene Teile aus Metall, die, vorzugsweise in der Technik, mit chemisch aggressiven Medien kontaktiert werden. Es handelt sich beispielsweise um Apparaturen oder Behältnisse, in welchen die chemisch aggressiven Medien aufbewahrt, zur Reaktion gebracht, gereinigt oder sonstwie behandelt werden, und um Gegenstände zur Manipulation von aggressiven Medien. Gerätschaften im Sinne der Erfindung sind beispielsweise Aufbewahrungsbehälter, Reaktionsbehälter, Geräte zur Analyse, Pumpen, Steuerungsventile. Dabei kann es sich um die kompletten Behälter oder Geräte handeln, oder auch um Teile davon, beispielsweise um Leitungen, Röhreinrichtungen, Peilstäbe.

Die Gerätschaften können vollständig aus den genannten Legierungen hergestellt sein. Möglich ist aber auch, nur jene Teile aus den genannten Legierungen zu fertigen, die mit den chemisch aggressiven Medien in unmittelbaren Kontakt kommen. Es ist auch möglich, daß die Gerätschaften nur oberflächlich mit den genannten Legierungen beschichtet sind. Dies ist beispielsweise durch Plattieren oder durch Metallsprühverfahren

möglich. Natürlich kann man auch hier vorsehen, daß nur jene Teile der Gerätschaften entsprechend beschichtet sind, die mit den chemisch aggressiven Medien in Kontakt kommen.

Gemäß einer Ausführungsform verwendet man Legierungen, die Aluminium und Silicium enthalten oder vorzugsweise daraus bestehen. Besonders bevorzugt ist es, Legierungen zu verwenden, die 80 bis 92 Gew.-% Aluminium und 8 bis 20 Gew.-% Silicium enthalten oder bevorzugt daraus bestehen. Sofern in einer weniger bevorzugten Ausführungsform andere Metalle enthalten sind, handelt es sich beispielsweise um Chrom. Sofern die verwendete Legierung bevorzugt aus Aluminium und Silicium besteht, sind andere Metalle allenfalls in unerwünschten Mengen (bevorzugt <2 Gew.-%) enthalten.

Als hervorragend geeignet hat sich eine Legierung erwiesen, die 11 bis 13,5 Gew.-% Silicium und als Rest auf 100 Gew.-% Aluminium enthält. Eine solche Legierung wurde bislang für Schweißelektroden eingesetzt.

Gemäß einer anderen Ausführungsform verwendet man Legierungen, die Aluminium und Nickel enthalten oder daraus bestehen. Es sind, wie gesagt, mindestens 3,5 Gew.-% Aluminium und vorzugsweise mindestens 5 Gew.-% Nickel enthalten. Geeignet sind Legierungen, die 3,5 bis 95 Gew.-% Aluminium und 5 bis 96,5 Gew.-% Nickel enthalten oder daraus bestehen. Bevorzugt sind mindestens 90 Gew.-% Nickel enthalten. Hervorragend geeignet sind Legierungen, die 3,5 bis 10 Gew.-% Aluminium und 90 bis 96,5 Gew.-% Nickel enthalten. Ganz besonders bevorzugt bestehen die Legierungen aus 3,5 bis 10 Gew.-% Aluminium und 90 bis 96,5 Gew.-% Nickel. Andere Metalle sind dann allenfalls in unerwünschten Mengen (vorzugsweise <2 Gew.-%) enthalten.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung liegt in der Zurverfügungstellung von Gerätschaften, die brauchbar zum Kontaktieren mit chemischen aggressiven Medien sind und dabei

nicht korrodieren. Diese Gerätschaften enthalten mindestens 3,5 Gew.-% Aluminium, vorzugsweise mindestens 4,5 Gew.-% Aluminium, insbesondere mindestens 8 Gew.-% Aluminium. Weiterhin enthalten sie Nickel und/oder Silicium, oder sie bestehen aus einer Legierung umfassend mindestens 3,5 Gew.-% Aluminium sowie Nickel und/oder Silicium. Die bevorzugten Gehaltsangaben für Aluminium und Nickel bzw. Silicium entsprechen den vorstehend angegebenen bevorzugten Bereichen für die erfindungsgemäße Verwendung. Bei den erfindungsgemäßen Gerätschaften handelt es sich vorzugsweise um Reaktoren, Aufbewahrungsbehälter, Bauteile derselben wie Leitungen, um Probenentnahmeapparaturen, Destillationsapparaturen, Rührwerksbestandteile oder Steuerungsventile. Die Gerätschaften können völlig aus den Legierungen hergestellt sein oder sie sind mindestens teilweise mit der Legierung auf der Seite, die mit den aggressiven Medien in Kontakt steht, beschichtet.

Noch ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung fluorierter Verbindungen unter Verwendung von Fluorwasserstoff oder Reaktanden, die Fluorwasserstoff freisetzen. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet man eine oder mehrere Gerätschaften gemäß der vorliegenden Erfindung. Dabei können die Gerätschaften wieder vollständig aus den genannten Legierungen bestehen, bzw. vollständig mit den genannten Legierungen beschichtet sein, man kann aber auch Gerätschaften einsetzen, die nur teilweise aus den genannten Legierungen bestehen oder die nur teilweise mit den genannten Legierungen beschichtet sind. Der Begriff "Verfahren zur Herstellung fluorierter Verbindungen" umfaßt im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Verfahren zur Reinigung fluorierter Verbindungen, welche in Anwesenheit von Fluorwasserstoff oder unter Freisetzung von Fluorwasserstoff ablaufen.

Ein bevorzugtes erfindungsgemäßes Verfahren umfaßt die Herstellung organischer fluorierter Verbindungen durch Halogen-Fluor-Austausch und/oder Fluorwasserstoff-Anlagerung

unter Verwendung von Fluorwasserstoff und Katalysatoren, vorzugsweise Metallhalogenid-Katalysatoren, insbesondere unter Verwendung von Antimonhalogenid- oder Tantalhalogenid-Katalysatoren.

Die Gerätschaften sind gegenüber den aggressiven Medien sehr stabil.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung weiter erläutern, ohne sie in ihrem Umfang einzuschränken.

Beispiel 1:

Korrosionsuntersuchungen mit beschichteten Proben

Es wurden verschiedene Schichtwerkstoffe (siehe Tabelle 1), die auf einen Hastelloy B 3 Zylinder mit einer Schichtdicke von 250 µm aufgetragen worden waren, untersucht. Ziel dieser Untersuchung war es, einen Schichtwerkstoff zu finden, der in Gegenwart von Antimonpentafluorid, Fluorwasserstoff und Organik bei 120 °C und ca. 15 bar beständig ist.

Versuchsdurchführung:

Die Proben wurden vermessen und gewogen. Als ersten Schritt wurden alle Proben 15 min. mit Fluorwasserstoff bei Raumtemperatur und Normaldruck in einem FEP Kolben fluoriert. Alle Proben wurden einzeln mit 50 g Fluorwasserstoff in einen Autoklaven mit Teflon-Inliner bei 120 °C und ca. 8 bar 12 Stunden fluoriert, Massendifferenzen sind in der Tabelle notiert.

Zur Korrosionsuntersuchung wurden die Proben einzeln in einen Autoklaven mit Teflon-Inliner gestellt und mit 40 g Antimonpentafluorid (0,18 Mol), 32 g Fluorwasserstoff (1,6 Mol) und 15 g Pentachlorethan (0,09 Mol) versetzt. Der Autoklave wurde 48 Stunden im Ölbad auf 120 °C erhitzt, danach wurde der Autoklave in Eis abgekühlt, geöffnet, die Probe aus dem

Autoklaven entfernt und die Korrosionslösung in 10%iger Weinsäure hydrolisiert. Das Probestück wurde gewaschen, getrocknet, gewogen und fotografiert.

Tabelle 1: Ergebnisse der Korrosionsuntersuchungen

Probe-Nr.	Schichtwerkstoff	Material	Massen-differenz Fluorierung Flüssigphase	Massen-differenz Kat Flüssigphase	Massen-differenz Chlorierung Gasphase	Fläche in cm ²	Korrosionsrate in g/cm ²
1	AE 7687 (Al12Si)		0,088 g	0,070 g		24,06	0,000
2	Amdry 956	Ni5Al	0,138 g	-2,266 g	0,043 g	23,88	0,095
3	Metco 54NS	Al99%	0,090 g	0,035 g	0,018 g	23,69	0,000
4	Metco 64C	Mo3C	0,040 g	-6,466 g	--	24,06	0,269
5	Amdry 313X	Mo99,5	0,046 g	-5,334 g	--	23,93	0,223

Ergebnis:

Die Schichtwerkstoffe der Probennummern 1, 2 und 3 (Vergleichsbeispiel) sind in der Mischung aus Antimonpentafluorid, Fluorwasserstoff und Organik bei 120 °C und ca. 15 bar beständig. Die Probennummern 4 und 5 sind ebenfalls Vergleichsbeispiele. Sie zeigen starke Korrosion.

Beispiel 2:

Dauerkorrosionsuntersuchung der Schichtwerkstoffe der Proben 1 und 3

Versuchsdurchführung:

Es wurden die Probezylinder verwendet, die bereits dem 48-Stunden-Versuch ausgesetzt waren. Zur Korrosionsuntersuchung wurden die Proben einzeln in einen Autoklaven mit Teflon-Inliner gestellt und mit 40 g Antimonpentafluorid (0,18 Mol), 32 g Fluorwasserstoff (1,6 Mol) und 15 g Penta-chlorethan (0,09 Mol) versetzt. Der Autoklave wurde 233 Stunden im Ölbad auf 120 °C erhitzt, danach wurde der Autoklave in Eis abgekühlt, geöffnet, die Probe aus dem Autoklaven entfernt und die Korrosionslösung in 10%iger Weinsäure hydroli-

siert. Das Probestück wurde gewaschen, getrocknet und gewogen.

Ergebnis:

Der mit Al₂Si (Probennummer 1) beschichtete Probezylinder wies keine Veränderung auf. An dem mit Al₉₉% (Probennummer 3) beschichteten Probezylinder war die Beschichtung im Nahtbereich gerissen, und es kam zu einer hinterwandigen Korrosion. Der Werkstoff Al₁₂Si war in dem untersuchten Korrosionssystem beständig.

Patentansprüche

1. Verwendung von Legierungen enthaltend mindestens 3,5 Gew.-% Aluminium sowie Nickel und/oder Silicium zur Herstellung von korrosionsresistenten Gerätschaften, die mit chemisch aggressiven Medien in Kontakt kommen.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die chemisch aggressiven Medien Fluorwasserstoff freisetzen können oder Fluorwasserstoff enthalten.

3. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 3,5 Gew.-% Aluminium und mindestens 4,5 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 8 Gew.-% Silicium in der Legierung enthalten sind.

4. Verwendung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung 80 bis 92 Gew.-% Aluminium und 8 bis 20 Gew.-% Silicium enthält oder daraus besteht.

5. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung mindestens 3,5 Gew.-% Aluminium und mindestens 5 Gew.-% Nickel enthält.

6. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung 3,5 bis 95 Gew.-% Aluminium und 5 bis 96,5 Gew.-% Nickel enthält oder daraus besteht.

7. Verwendung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung 3,5 bis 10 Gew.-% Aluminium und 90 bis 96,5 Gew.-% Nickel enthält oder daraus besteht.

8. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gerätschaften mindestens teilweise aus der Legierung bestehen oder mindestens teilweise mit der Legierung beschichtet sind.

9. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Gerätschaften um Aufbewahrungs- oder Reaktionsbehälter, Leitungen, Geräte oder Bauteile zur Probenentnahme, Rührereinrichtungsbestandteile, Pumpen oder Steuerungsventile handelt.

10. Gerätschaft brauchbar zum Kontaktieren mit chemisch aggressiven Medien, mindestens teilweise bestehend oder mindestens teilweise beschichtet mit einer Legierung, die mindestens 2,5 Gew.-% Aluminium sowie Nickel und/oder Silicium enthält oder daraus besteht.

11. Gerätschaft nach Anspruch 10, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Reaktorbehälter, Aufbewahrungsbehälter, Leitungen, Pumpen, Rührwerkseinrichtungen, Probenentnahmegeräte oder deren Bauteile und Steuerungsventile.

12. Verfahren zur Herstellung fluorierter Verbindungen unter Verwendung von Fluorwasserstoff oder von Fluorwasserstoff freisetzenden Reaktanden, dadurch gekennzeichnet, daß man eine oder mehrere Gerätschaften gemäß Anspruch 10 einsetzt.

13. Verfahren nach Anspruch 12, umfassend die Herstellung organischer fluorierter Verbindungen unter Verwendung von Fluorwasserstoff und Katalysatoren, vorzugsweise unter Verwendung von Katalysatoren auf Halogenidbasis, insbesondere auf Basis von Antimonhalogenid.